

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-092432

(43)Date of publication of application : 10.04.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/58  
C01B 31/02  
H01G 9/058  
H01M 4/02  
H01M 4/04  
H01M 4/62  
H01M 10/40

(21)Application number : 09-187545

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 27.06.1997

(72)Inventor : MARUYAMA SATORU  
KURIHARA MASAHIRO  
OE KAZUHIDE

(30)Priority

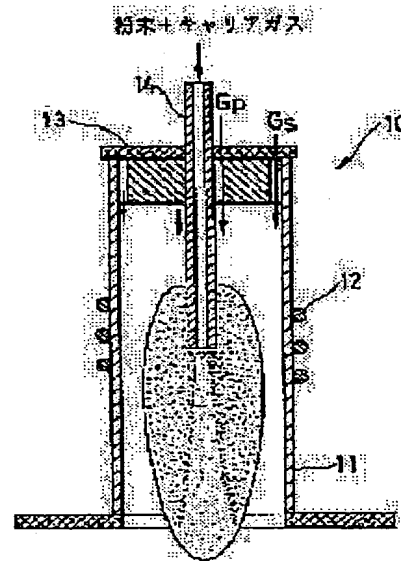
Priority number : 08188812 Priority date : 28.06.1996 Priority country : JP

## (54) MANUFACTURE OF ELECTRODE MATERIAL

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide electrode material in which discharge capacity can be heightened when the same is used for a lithium battery, and electrostatic capacity can be enlarged when the same is used for an electric double layer capacitor by applying heat plasma treatment to a carbon material at a predetermined temperature or more in a reducing atmosphere or in a reacting atmosphere.

**SOLUTION:** Carbon material powder or carbon raw material powder and carrier gas are supplied to heat plasma formed inside a high frequency heat plasma generation device 10 via powder supplying water cooling probe 14. Plasma gas Gp and sheath gas Gs are introduced inside the generating device 10. This way, heat plasma treatment is applied to the carbon material powder or the carbon raw material powder at a temperature of 3000° C or more in a reducing atmosphere or in a reacting atmosphere. Thereby, electrode material in which discharge capacity is increased and a superior characteristic is exhibited against over discharge when the same is used for the negative electrode material of a lithium secondary battery, and electrostatic capacity can be enlarged when the same is used for the polarizable electrode material of an electric double layer capacitor is obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.02.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-92432

(43)公開日 平成10年(1998)4月10日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

C 0 1 B 31/02

1 0 1

C 0 1 B 31/02

1 0 1 Z

H 0 1 G 9/058

H 0 1 M 4/02

D

H 0 1 M 4/02

4/04

A

4/04

4/62

Z

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-187545

(22)出願日 平成9年(1997)6月27日

(31)優先権主張番号 特願平8-188812

(32)優先日 平8(1996)6月28日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 丸山 哲

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー

ーディーケイ株式会社内

(72)発明者 栗原 雅人

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー

ーディーケイ株式会社内

(72)発明者 大江 一英

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー

ーディーケイ株式会社内

(74)代理人 弁理士 石井 陽一

(54)【発明の名称】 電極材料の製造方法

(57)【要約】

【課題】 リチウム二次電池の負極材料や電気二重層キャパシタの分極性電極材料とするのに適し、リチウム二次電池に用いたとき放電容量を高めることができ、電気二重層キャパシタに用いたとき静電容量を大きくすることができるなど、素子の特性を向上させることができる電極材料の製造方法を提供する。

【解決手段】 還元性雰囲気中または反応性雰囲気中において、炭素材料または焼成により炭素となる炭素原料に対して3000℃以上での熱プラズマ処理を施すことにより、電極材料を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電極用としてバインダーと共に用いられる電極材料を、還元性雰囲気中または反応性雰囲気中において、炭素材料に対して3000℃以上での熱プラズマ処理を施すことにより得る電極材料の製造方法。

【請求項2】 電極用としてバインダーと共に用いられる電極材料を、還元性雰囲気中または反応性雰囲気中において、焼成により炭素となる炭素原料に対して3000℃以上での熱プラズマ処理を施すことにより得る電極材料の製造方法。

【請求項3】 前記電極がリチウム二次電池の負極である請求項1または2の電極材料の製造方法。

【請求項4】 前記電極が電気二重層キャパシタの分極性電極である請求項1または2の電極材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池や電気二重層キャパシタなどの電極材料として用いられる炭素材料の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池は従来の二次電池、すなわち鉛系二次電池、ニッケル水素二次電池、ニッケルカドミウム二次電池に比べ高いエネルギー密度を示すことから携帯型コンピューターの電源あるいは携帯電話の電源としての需要が拡大している。このリチウム二次電池は正極および負極におけるリチウムの挿入反応を利用したもので、正極材料としてはコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、リチウムマンガンスピネルあるいはリチウムバナジウム化合物を用いる。負極材料としては黒鉛系炭素材料や低結晶性炭素材料あるいはリチウム金属やリチウム合金が用いられている。このうち黒鉛系炭素材料や低結晶性炭素材料を用いたものはリチウムイオンの挿入反応を利用しているため、特にリチウムイオン電池と呼ばれている。それに対してリチウムを負極として用いるものをリチウム電池と称している。なお、本明細書では、リチウムイオン電池もリチウム電池と称する。

【0003】黒鉛はグラファイト構造層間にリチウムイオンが挿入されるものである。この場合炭素に対するリチウムの配位数は構造上限界があり、したがって負極材料としての放電容量には限界がある。一方、これに対して低結晶性の炭素材料は従来の黒鉛系に対して容量増加を図ったもので、種々の有機化合物原料から炭化過程を経て合成される。

【0004】上述したリチウム二次電池の負極材料として用いられる黒鉛、低結晶性炭素材料の課題としては主として以下のものが挙げられる。

## 【0005】1) 黒鉛系炭素材料

電位の変化が小さいために安定した電圧を供給できるが、容量に限界があること

## 【0006】2) 低結晶性炭素材料

高容量を示すが、電位の変化が大きいこと

【0007】したがって、いずれの炭素材料を用いるにせよ、これらの性質を改良した材料が必要となっている。

【0008】一方、上述のような炭素材料を電極材料として用いるものに電気二重層キャパシタがある。電気二重層キャパシタの分極性電極材料として用いる場合もリチウム二次電池と同様に、炭素材料の性質の改良は望まれるところである。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、リチウム二次電池の負極材料や電気二重層キャパシタの分極性電極材料とするのに適し、リチウム二次電池に用いたとき放電容量を高めることができ、また電気二重層キャパシタに用いたとき静電容量を大きくすることができるなど、素子の特性を向上させることができる電極材料の製造方法を提供することである。

## 【0010】

20 【課題を解決するための手段】上記目的は、下記(1)～(4)のいずれかの構成によって達成される。

【0011】(1) 電極用としてバインダーと共に用いられる電極材料を、還元性雰囲気中または反応性雰囲気中において、炭素材料に対して3000℃以上での熱プラズマ処理を施すことにより得る電極材料の製造方法。

(2) 電極用としてバインダーと共に用いられる電極材料を、還元性雰囲気中または反応性雰囲気中において、焼成により炭素となる炭素原料に対して3000℃以上での熱プラズマ処理を施すことにより得る電極材料の製造方法。

30 (3) 前記電極がリチウム二次電池の負極である上記(1)または(2)の電極材料の製造方法。

(4) 前記電極が電気二重層キャパシタの分極性電極である上記(1)または(2)の電極材料の製造方法。

## 【0012】

【作用および効果】本発明者らは、上記課題を念頭に置き、現在利用されている材料の改良を目指し、研究を行った。この結果、黒鉛系材料等の各種炭素材料に熱プラズマ処理を施して表面改質を行った炭素材料が、例えばリチウム二次電池の負極材料に適用したとき、被処理材である炭素材料の特徴(例えば黒鉛系材料では電位変化の小ささ)を維持しながら、より大きな放電容量を示し、また、過放電に対する耐性が良好となることを見いだした。表面改質された炭素材料は、電気二重層キャパシタにおいては分極性電極材料として用いることができ、この場合には静電容量を大きくすることができる。

40 -【0013】また、本発明者らは、焼成により黒鉛系等の炭素材料となる樹脂等(以下、炭素原料という)に熱プラズマ処理を施すことにより得られた炭素材料が、熱

プラズマ処理により表面改質された炭素材料と同様な効果を示すことも見いだした。

【0014】このように、本発明によれば、リチウム二次電池や電気二重層キャパシタのような素子の特性を向上させることができる電極材料が得られる。特に、電極製造面で有利でありながら、容量が低いとされていたメソフェーズカーボンマイクロビーズ(MCMB)の改良に、本発明は有効である。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0016】本発明では、炭素材料または焼成により炭素材料となる炭素原料に対して、3000℃以上の還元性または反応性の雰囲気中で熱プラズマ処理を行うことにより、電極材料となる炭素材料を得る。

【0017】このようにして得られた炭素材料、特に黒鉛系材料をリチウム二次電池の負極材料に用いると、熱プラズマ処理前のものに似た挙動を示すが、容量が増加し、過放電に対しても優れた特性を示す。また、電気二重層キャパシタの分極性電極材料とすると静電容量が大きくなるなど、特性の向上が見られる。これについて現時点では理由は明確ではないが、例えば黒鉛系炭素材料では、熱プラズマ処理により表面状態が変化したこと、さらには、黒鉛化が進行したことが考えられる。また、樹脂等の炭素原料では、熱プラズマ処理により急速に炭化が進行して黒鉛化すると共に、上記表面状態の変化が生じたことが考えられる。さらに考察すれば、熱プラズマは中圧(100~500 Torr)から大気圧において発生するプラズマで、通常の低圧プラズマと異なり局所的に熱平衡が成立するため、単に表面の改質だけでなく系に存在する物質まで高温にすることができる。したがって、熱プラズマにより高温相の生成および表面改質の両方が可能になる。具体的な現象としては、例えばプラズマガスに窒素を用いたときの表面の窒素化、あるいは原子レベルでの物理的破壊、あるいは黒鉛系炭素材料(特にメソフェーズカーボンマイクロビーズ等)表面のクリーニング等が考えられる。

【0018】樹脂等の炭素原料を通常の炭化処理(加熱)によって炭化したものと、熱プラズマ処理により炭化したものとは、X線回折により判別が可能である。通常の炭化処理を施したものでは、Cu-K $\alpha$ によるX線回折において、 $20^{\circ} \leq 2\theta \leq 25^{\circ}$ に非晶質炭素に由来するブロードなピーク(以下、ピークIという)が認められ、一方、 $2\theta = 26.55^{\circ}$ に現れる黒鉛化を示すピーク(以下、ピークIIという)は認められない。これに対し熱プラズマ処理を施したものでは、上記ピークIが小さくなると共に、上記ピークIIが出現する。このときのピークIIは、黒鉛よりはブロードとなるが、半値幅は、通常、 $2.35^{\circ}$ 以下となる。

【0019】なお、「石垣隆正、セラミックス、30

(1995) No. 11, 1013~1016」には、「熱プラズマ法によるセラミック粒子の表面修飾とその制御」について記載されており、熱プラズマ処理の効果については生成される相と欠陥との関係について論じられているが、炭素材料の3000℃以上における表面改質および電極材料への応用についての報告はない。

【0020】本発明において熱プラズマ処理の対象となる炭素材料は特に限定されないが、好ましくは黒鉛系炭素材料を用いる。黒鉛系炭素材料としては、黒鉛もしくは黒鉛に近い高い結晶性を有する材料であれば特に制限はなく、天然黒鉛、人造黒鉛、メソフェーズカーボンマイクロビーズ(MCMB)、メソフェーズピッチ系黒鉛繊維、気相成長炭素繊維や黒鉛ウィスカー等が挙げられる。なかでも天然黒鉛、人造黒鉛、MCMB等が好ましい。また、電気二重層キャパシタの分極性電極として用いられる活性炭などにも、本発明は好ましく適用される。これらのうちでは、特にMCMBが好ましい。MCMBはピッチから得られる真球状の炭素材料を黒鉛化したもので、従来の黒鉛材料に比べ電極材料作製上において取扱いが容易である。すなわち、流動性に優れているので、熱プラズマ処理に供するのに適し大量処理が可能で生産性に優れる。また、電極を形成する場合の膜化が容易である。

【0021】また、焼成により炭素材料となる炭素原料としては、例えば、フェノール系樹脂、アクリル系樹脂、フラン系樹脂、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)、ポリアクリロニトリル等の鎖状ビニル系高分子、ポリフェニレンのようなビフェニル結合からなる高分子などの各種樹脂が挙げられるが、各種多糖類等の糖類を用いることも可能である。炭素原料は、粒状であることが好ましく、その平均粒径は0.5~100  $\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

【0022】なお、カーク・オスマー化学大辞典(丸善)PP824に記載されているように、一般に、用語としての炭素と黒鉛とは混同して用いられることが多いが、本来は同義ではない。すなわち、炭素、人造炭素、無定形炭素、焼成炭素など一般に炭素といわれるものは、フィラー(骨材)といわれる固体炭素の粒子(石油コークス、カーボンブラック、無煙炭など)を、コールターピッチや石油ピッチのようなバインダー(結合材)と混合し、型込めや押出しによって成形したのち、不活性雰囲気の中で1800~1400℃で焼成した製品に対する呼称である。フィラーは最終製品の本体をなす材料である(充填材とも呼ばれる)。成形された焼成前の炭素質材料は、グリーンカーボン[生(なま)成形品]と称される。一方、人工(人造)黒鉛、合成黒鉛、電気黒鉛、黒鉛化炭素など一般に黒鉛といわれるものは、上記の炭素をさらに2400℃以上(望ましくは2800~3000℃)の高温で熱処理した炭素材のことである。この定義に従えば、MCMBはピッチから得

られた炭素を黒鉛化したものである。なお、現時点では上述したピッチから得られるMCMBが広く使用されているが、本発明に利用できる黒鉛系炭素材料としては、真球状等、流動性が良いものであれば適用可能で効果も大きいことから、いかなる炭素系原料および黒鉛化プロセスを経過したものであってもかまわない。

【0023】本発明における熱プラズマ処理は、公知の方法に従って行えばよく、これについては、例えば「石垣隆正，セラミックス，30（1995）No. 11，1013～1016」の記載を参照することができる。

【0024】具体的には、例えば図1に示すような高周波熱プラズマの発生装置（熱プラズマトーチ）が用いられる。図1の装置（トーチ）10は、水冷二重管11の外に高周波コイル12を巻き、その内部に高周波電磁誘導により熱プラズマを形成するものである。水冷二重管11の上部は蓋13が取り付けられており、蓋13には熱プラズマ処理に供する炭素材料の粉末または炭素原料の粉末とキャリアガスとを供給する粉末供給用水冷プローブ14が設置されている。また、装置（トーチ）10内部にはプラズマを形成するためのプラズマガスGp、プラズマ流の外側を包むためのシースガスGsが導入される。

【0025】熱プラズマの発生条件としては、通常、周波数0.5～6MHz、特に3～6MHz、投入電力3～60kWとすればよく、トーチ内部の圧力は100Torrから大気圧程度とすればよく、特に100～500Torrとすることが好ましい。

【0026】導入するプラズマガスとしては、窒素、アルゴン、水素、酸素+アルゴン等が挙げられ、なかでも窒素、アルゴン等が好ましい。また、これらのガスはさらに混合して用いてもよい。

【0027】またシースガスとしては酸素+アルゴン、水素、窒素、アルゴン、炭酸ガス+アルゴン等が用いられ、さらにこれらを混合して用いてもよく、アルゴンを主体とするときには、トーチ内壁を保護するため水素、窒素のような二原子気体が混合される。

【0028】これらのガスの総流量は、通常、2～100リットル/分、好ましくは30～50リットル/分とすればよい。

【0029】このような条件下で発生する熱プラズマ中に導入される粉末量は、1分あたりの導入量で0.001～0.5kgとすることが好ましい。また、キャリアガスは、アルゴン、窒素等を用いればよく、さらにこれらを混合して用いてもよく、その流量は1～100リットル/分とすればよい。また、粉末の平均粒径（粉末が球状でないときは投影面積を円に換算した相当径）は、0.5～50 $\mu$ mであることが好ましい。

【0030】このようにして3000℃以上の還元性または反応性の雰囲気での熱プラズマ処理が可能になる。熱プラズマ処理中の温度は3000℃以上であり、最高

温度は10000℃以上に達していると考えられる。

【0031】本発明では、3000℃以上の温度領域における粉末の滞留時間を0.001～10秒、特に0.05～10秒程度とすることが好ましい。

【0032】なお、本発明に用いるプラズマトーチの大きさは、図1に従えば、管径10～1000mm程度、高さ50～3000mm、特に1000～3000mm程度のものである。

【0033】このようにして2～10時間の稼働で、1～100kg程度の炭素材料の熱プラズマ処理を行うことができる。なお、上記処理量は、本発明の実施例において使用した装置に関するものであるが、基本的には、連続、大型化も可能で原理的に制約はない。特にMCMBは処理しやすく、大量処理が可能である。また、炭素原料についても、同様にして処理できる。

【0034】本発明では、上述のような高周波法により熱プラズマを発生させる方が好ましいが、場合によっては直流アーク法によってもよい。

【0035】こうして熱プラズマ処理された炭素材料および炭素原料は、電極用としてバインダーとともに用いられる炭素材料として使用される。以下、熱プラズマ処理された炭素材料および炭素原料を、改質炭素材料という。

【0036】なお、炭素材料または炭素原料は、単独で熱プラズマ処理してもよいが、酸化物を混合した状態で熱プラズマ処理してもよい。この場合に用いる酸化物としては、例えばコバルト酸リチウム（ $\text{LiCoO}_2$ ）、ニッケル酸リチウム（ $\text{LiNiO}_2$ ）、マンガン酸リチウム（ $\text{LiMnO}_2$ ）、リチウムマンガンスピネル（ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ）、リチウムバナジウム化合物、 $\text{V}_2\text{O}_5$ などが好ましい。混合物中の酸化物の比率は、5重量%以下とすることが好ましい。

【0037】次に、改質炭素材料を、リチウム二次電池の負極材料とする場合について述べる。

【0038】改質炭素材料はバインダーとともに用いられる。使用するバインダーは特に限定されず、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレンヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、エチレンクロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、ポリフッ化ビニル（PVF）などのフッ素樹脂、ビニリデンフルオライドヘキサフルオロプロピレン系フッ素ゴム（VDF-HFP系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライドヘキサフルオロプロピレンテトラフルオロエチレン系フッ素ゴム（VDF-HFP-TEFE系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライドペンタフルオロプロピレン系フッ素ゴム

(VDF-PFP系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオリド-ペンタフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム(VDF-PFP-TFE系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオリド-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム(VDF-PFMVE-TFE系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオリド-クロトリフルオロエチレン系フッ素ゴム(VDF-CTFE系フッ素ゴム)、などのビニリデンフルオリド系フッ素ゴム、テトラフルオロエチレン-プロピレン系フッ素ゴム(TFE-P系フッ素ゴム)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル系フッ素ゴムおよび熱可塑性フッ素ゴム(例えば、ダイキン工業製ダイエルサーモプラスチック)等を使用することができる。

【0039】上記バインダーは、通常、粉末状として溶媒(溶剤)中に溶解あるいは分散した状態で使用されるが、溶媒を用いずに粉末のまま使用される場合もある。用いる溶媒は特に限定されず、水、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、トルエン等の各種溶媒を目的に応じて選択すればよい。

【0040】なお、改質炭素材料とバインダーとを混合する際に、酸化物を加えてもよい。この場合の酸化物としては、上述した熱プラズマ処理の際に炭素材料や炭素原料と混合され得るものとして挙げた各種酸化物が好ましい。この場合、酸化物/(改質炭素材料+酸化物)は、5重量%以下とすることが好ましい。

【0041】また、改質炭素材料には、導電助剤を混合することが好ましい。導電助剤としては、カーボンブラック、グラファイト、アセチレンブラック、あるいは導電性を示す酸化物や窒化物等が挙げられる。導電助剤の使用量は、改質炭素材料の1~15重量%程度とすればよい。

【0042】バインダーの使用量は、固形分:バインダー=80:20~95:5、さらには85:15~93:7であることが好ましい。このような量比で用いることで結着性が良好になる。なお、固形分とは、改質炭素材料、上記酸化物、導電助剤である。

【0043】負極の製造に際しては、負極層を形成するための負極層用塗料を調製し、これを集電体表面に塗布する。

【0044】負極層用塗料は、改質炭素材料、バインダーおよび各種添加剤等を必要に応じて溶剤などとともに攪拌機、ボールミル、スーパーサンドミル、加圧ニーダー等の分散装置により混合分散して得られる。この場合の改質炭素材料の平均粒径(粒子が球状でないときは投影面積を円に換算した相当径)は、好ましくは15~40 $\mu\text{m}$ である。

【0045】集電体の材質および形状については負極の

場合は特に限定されず、アルミニウム、銅、ニッケル、チタン、ステンレス鋼等を、箔状、穴開け箔状、メッシュ状等にした帯状のものをを用いればよい。

【0046】上記のような負極層用塗料を、上記集電体に塗設して負極が形成される。塗設の方法は特に限定されず、メタルマスク印刷法、静電塗装法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ドクターブレード法、グラビアコート法、スクリーン印刷法など公知の方法を用いればよい。その後、必要に応じて平板プレス、カレンダーロール等による圧延処理を行う。

【0047】改質炭素材料から形成された負極とともに、リチウム二次電池では正極および電解液が用いられる。

【0048】正極材料としては、リチウムイオンをドーピングまたはインターカレーション可能な金属化合物、金属酸化物、金属硫化物、または導電性高分子材料を用いればよく、例えばコバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )、ニッケル酸リチウム( $\text{LiNiO}_2$ )、マンガン酸リチウム( $\text{LiMnO}_2$ )、リチウムマンガンスピネル( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、リチウムバナジウム化合物、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{FeS}_2$ 、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセンなどが挙げられ、特公昭61-53828号公報、特公昭63-59507号公報等に記載のものが挙げられる。

【0049】なお、正極材料に金属酸化物や金属硫化物等を用いる場合、導電剤として、グラファイト、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等の炭素材料等を含むことが好ましい。

【0050】正極は、正極層を形成するための正極層用塗料を用い、負極と同様にして製造することができる。この場合の集電体はアルミニウム、チタン、ステンレス鋼等の金属や合金を、箔状、穴開け箔状、メッシュ状等にした帯状のものをを用いればよい。

【0051】電解液は、リチウム含有電解質を非水溶媒に溶解して調製する。リチウム含有電解質としては、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 等から適宜選択すればよい。非水溶媒としては、例えば、エーテル類、ケトン類、カーボネート類等、特開昭63-121260号公報などに例示される有機溶媒から選択することができるが、本発明では特にカーボネート類を用いることが好ましい。カーボネート類のうちでは、特にエチレンカーボネートを主成分とし他の溶媒を1種類以上添加した混合溶媒を用いることが好ましい。これらの混合比率はエチレンカーボネート:他の溶媒=30~70:70~30(体積比)とすることが好ましい。エチレンカーボネートは凝固点が36.4℃と高く、常温では固化しているため、エチレンカーボネート単独では電池の電解液としては使用できないが、凝固点の低い他の溶媒を1種類以上添加することにより、混合溶媒の凝固

点が低くなり、使用可能となる。この場合の他の溶媒としてはエチレンカーボネートの凝固点を低くするものであれば何でもよい。例えばジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、メチルエチルカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -パレオラクトン、 $\gamma$ -オクタノイックラクトン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-エトキシメトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン、1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキサ、ブチレンカーボネート、蟻酸メチルなどが挙げられる。負極の活物質として改質炭素材料を用い、かつ前記混合溶媒を用いることにより、電池容量が著しく向上する。

【0052】また、電解液を有機高分子によりゲル化した固体電解質もしくはリチウム塩を高分子中に溶解させた電解質、例えばポリエチレンバーオキサイドにリチウム塩を溶解させた電解液を全く含まない電解質を使用することもできる。またはリチウムイオン導電性無機化合物（例えばヨウ化リチウム）と有機高分子化合物の複合化材料が利用できる。

【0053】本発明におけるリチウム二次電池の構造は特に限定されないが、通常、正極および負極と、必要に応じて設けられるセパレータとから構成される。本発明によるリチウム二次電池は、ペーパー型電池、ボタン型電池、コイン型電池、積層型電池、円筒型電池などに適用される。

【0054】また、改質炭素材料は、電気二重層キャパシタの分極性電極材料とすることができる。

【0055】このような場合、改質炭素材料は、適当な粒径の粉末にして電解質溶液と混合してペースト化して用いてもよいが、通常は、バインダーを用いてペレットまたはシート状にして用いられる。バインダーを用いてペレット状またはシート状にして用いる方が単位体積当たりの容量が大きく、機械的強度が大きく、取扱いやすい。ペレットまたはシート状にして用いる場合について述べると、改質炭素材料の粒径を、平均粒径が1~100  $\mu\text{m}$  となるような粉末にし、この粉末に対して1~30重量%のバインダーを混合し、公知の方法でプレス、押し出したりは圧延などの方法により成形すればよい。

【0056】用いられるバインダーとしては、種々の天然ないし合成高分子が挙げられる。具体的には、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースおよびそのNa塩ないしNH<sub>4</sub>塩、カルボキシエチルセルロースおよびそのNa塩ないしNH<sub>4</sub>塩、ヒドロキシメチルセルロースおよびそのNa塩ないしNH<sub>4</sub>塩、ヒドロキシエチルセルロースおよびそのNa塩ないしNH<sub>4</sub>塩、アルギン酸およびそのNa塩、デンプン、アラビアゴム、ゼラチン、ポリアクリル酸および塩、ポリメタクリル酸および塩、ポリビニルアルコール、ポリ

エチレンオキサイド、天然ゴム、シリコンゴム、ブチルゴム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリブテン、ポリビニルブチラール、ポリフッ化ビニリデン、ポリ三フッ化塩化エチレンおよび三フッ化塩化エチレンとエチレンとの共重合体、ポリ四フッ化エチレンおよび四フッ化エチレンとエチレン、六フッ化プロピレン、あるいはパーフロロアルキルビニルエーテルとの共重合体などである。

【0057】また、これらの高分子化合物は、可能であればそのまま、あるいは電子線に感応する基を導入し、さらには電子線硬化型のモノマー化合物と混合して電子線硬化して用いてもよい。

【0058】このようなペレット状もしくはシート状の電極層は、集電体とともに電気二重層キャパシタの分極性電極を形成する。

【0059】分極性電極に用いられる集電体は、白金、導電性ブチルゴム等の導電性ゴムなどであってよく、また、アルミニウム、ニッケル等の金属の溶射によって形成してもよく、上記電極層の片面に金属ネットを付設してもよい。

【0060】電気二重層キャパシタには、このような分極性電極のほか、電解質溶液が用いられる。

【0061】電解質溶液としては、水溶液系であっても有機溶媒系であってもよい。

【0062】水溶液系の電解質溶液の溶媒として用いられる水の25℃での誘電率 $\epsilon$ は、78である。水溶液系の電解質としては、例えば硫酸、四フッ化ホウ酸などの酸、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウムなどの塩基、塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化アンモニウムなどの塩化物、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウムなどの炭酸塩等が好適に使用される。これらの電解質の中で、硫酸、四フッ化ホウ酸、水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウムは、それぞれ高い電気伝導度が得られる点で特に好ましい。

【0063】水溶液系の電解質溶液の濃度は、10~90重量%の範囲で適宜選択することができる。一般に90重量%超の濃度になると寒冷時に溶質が析出するなどの問題が発生し、また10重量%未満の濃度では、電導度が低下してキャパシタの内部抵抗を増大させるので好ましくない。

【0064】また、有機溶媒系の電解質溶液を用いるときの電解質としては、テトラエチルアンモニウムやテトラブチルアンモニウムのBF<sub>4</sub>塩やClO<sub>4</sub>塩等の第4級オニウム塩、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、NaPF<sub>6</sub>等の金属塩など、例えば特開平1-258410号公報等に記載のものが挙げられる。

【0065】有機溶媒としては、公知の種々のものであってよく、電気化学的に安定な非水溶媒であるプロピレ



ンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、1,2-ジメトキシエタン、スルホランあるいはニトロメタンの単独または混合物が好ましい。有機溶媒の25℃での比誘電率は、60以上であることが好ましい。

【0066】このような有機溶媒系の電解質溶液における電解質の濃度は、0.1~3モル/lとすればよい。

【0067】電気二重層キャパシタに用いられるセパレータは、イオンを透過する多孔質セパレータであってよく、多孔質セパレータとしては、例えばポリプロピレン繊維不織布、ガラス繊維混抄不織布などが好適に使用できる。また、ガラスマットフィルタを用いてもよい。

【0068】また、絶縁性ガasketとして、ポリプロピレン、シリコンゴム、ブチルゴム等の絶縁体を用いればよい。

【0069】本発明における電気二重層キャパシタの構造は特に限定されないが、通常、一對の分極性電極がセパレータを介して配置されており、分極性電極の電極層およびセパレータには電解質溶液が含浸されており、分極性電極およびセパレータの周辺部には絶縁性ガasketが配置されている。このような電気二重層キャパシタはコイン型、ペーパー型、積層型等と称されるいずれのものであってもよい。

【0070】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

#### 【0071】実施例1

##### MCMBの熱プラズマ処理

ほぼ真球状のMCMBを原料粉末として、図1に示すようなプラズマトーチを用い、上記粉末を連続的に散布し、熱プラズマ処理を行った。この場合のMCMBは平均粒径5~20μmのものをそれぞれ用いた。熱プラズマ条件としては窒素ガスを用い、また圧力は100~500Torrの範囲とした。また周波数は4.5MHz、投入電力は10kWとした。モデル計算によれば、プラズマ温度は3000℃以上となる。

【0072】このようにして、上記原料粉末を4時間稼動で5kg処理できた。

#### 【0073】電極の作製

熱プラズマ処理したMCMBに対して、コバルト酸リチウムをMCMB:コバルト酸リチウムが重量比で95:5となるように混合した。この混合物に対して、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン、さらに導電助剤としてカーボンブラックを用い、混合物:導電助剤:バインダーが重量比で82:9:9となるように混合した。この混合物に対してN-メチルピロリドンを加えて混練し、電極層用塗料を得た。

【0074】この電極層用塗料をメタルマスク印刷法で24mm×24mm×1mmのチタン板に20mm×20mmの面積に塗布した後、大気圧下において150℃で30分

間、引き続き真空中において200℃で1時間乾燥させた。次いで、チタン板に直径1mmのチタン棒をスポット溶接して、測定試料とした。

【0075】前記の熱プラズマ処理において、原料粉末の供給量を20g/分とし、圧力を200Torrとして作製した測定試料を、試料No.1とする。

【0076】試料No.1において、原料粉末の供給量を100g/分にかえたほかは同様にして作製したものを試料No.2とし、圧力を400Torrにかえたほかは同様にして作製したものを試料No.3とし、原料粉末の平均粒径を30μmにかえたほかは同様にして作製したものを試料No.4とする。

【0077】また、試料No.1において、熱プラズマ処理したMCMBのかわりに、熱処理プラズマ処理を行わないMCMBを用いたほかは同様にして試料No.5を作製した。

#### 【0078】電極特性の評価

図2に示すようなセルを用いて放電容量を測定した。図2のセルは、ガラスビーカー1内に作用極3、対極4、およびルギン管6内に収容された参照極5が配置されているもので、ビーカー1内には電解液7が満たされている。またビーカー1の上部およびルギン管6の上部には、図示のようにシリコン栓2が設置されている。

【0079】このようなセルを用い、作用極3を上記試料No.1、2、3、4または5とし、電解液にはLiClO<sub>4</sub>を1Mの濃度に溶解したエチレンカーボネート(以下ECと略記)とジメチルカーボネート(以下DMCと略記)との混合溶媒を用いた(ECとDMCの体積比は1:1)。対極および参照極にはリチウムを用いた。充電は1mAで0V vs Li/Li<sup>+</sup>になるまで行い、放電は1mAで3V vs Li/Li<sup>+</sup>になるまで行った。MCMB1gあたりの放電容量を表1に示す。

【0080】

【表1】

(MCMB)		
試料 No.	熱プラズマ 処理	放電容量 (mAh/g)
1(本発明)	あり	315
2(本発明)	あり	308
3(本発明)	あり	320
4(本発明)	あり	318
5(比較例)	なし	285

【0081】上記の結果より、熱プラズマ処理したMCMBを用いることによって特性が向上することがわかる。またMCMBは熱プラズマ処理しやすく量産性に優れることがわかった。また膜化しやすく電極層の形成が容易であった。

【0082】なお、電極作製の際に、コバルト酸リチウムを添加せず、熱プラズマ処理したMCMBだけを用いた場合でも、上記と同様な結果が得られた。

## 【0083】実施例2

## 人造黒鉛の熱プラズマ処理

板状に成長した人造黒鉛を原料粉末として実施例1と同様に行った。原料粉末は平均粒径 $10\sim 20\mu\text{m}$ のものをそれぞれ用いた。熱プラズマ条件としては、窒素ガスを用い、圧力は $100\text{Torr}$ とした。また、周波数は $4.5\text{MHz}$ 、投入電力は $10\text{kW}$ とした。モデル計算によれば、プラズマ温度は $3000^\circ\text{C}$ 以上となる。

【0084】上記の人造黒鉛について、熱プラズマ処理前後の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を撮影した。図3に処理前のものの写真を、図4に処理後のものの写真を示す。これらの写真から、熱プラズマ処理により凝集が生じたことがわかり、熱プラズマ処理による黒鉛への影響が推定される。

## 【0085】電極の作製

熱プラズマ処理した人造黒鉛を用いたほかは実施例1の測定試料と同様にして作製した。これを試料No. 21とする。

【0086】また、試料No. 21において、熱プラズマ処理に供する人造黒鉛の平均粒径を $25\mu\text{m}$ としたほかは同様にして作製したものを試料No. 22とする。また、試料No. 21において、熱プラズマ処理した人造黒鉛を用いるかわりに熱プラズマ処理を行わない人造黒鉛を用いたほかは同様に作製したものを試料No. 23とする。

## 【0087】電極特性の評価

試料No. 21～23について同様にして人造黒鉛 $1\text{g}$ あたりの放電容量を求めた。結果を表2に示す。

## 【0088】

## 【表2】

(人造黒鉛)		
試料 No.	熱プラズマ 処理	放電容量 (mAh/g)
21(本発明)	あり	398
22(本発明)	あり	415
23(比較例)	なし	330

【0089】上記結果より、熱プラズマ処理した人造黒鉛を用いることによって特性が向上することがわかる。

## 【0090】実施例3

## 天然黒鉛の熱プラズマ処理

板状に成長した天然黒鉛 (平均粒径 $15\mu\text{m}$ ) を原料粉末として、実施例1と同様に行った。熱プラズマ条件としては、窒素ガスを用い、圧力は $100\text{Torr}$ とした。周波数は $4.5\text{MHz}$ 、投入電力は $10\text{kW}$ とした。モデル計算によれば、プラズマ温度は $3000^\circ\text{C}$ 以上となる。

## 【0091】電極の作製

熱プラズマ処理した天然黒鉛を用いたほかは実施例1の測定試料と同様にして作製した。これを試料No. 31とする。

【0092】また、試料No. 31において、熱プラズ

マ処理した天然黒鉛を用いるかわりに熱プラズマ処理を行わない天然黒鉛を用いたほかは同様に作製したものを試料No. 32とする。

## 【0093】電極特性の評価

試料No. 31、32について、同様にして天然黒鉛 $1\text{g}$ あたりの放電容量を求めた。結果を表3に示す。

## 【0094】

## 【表3】

(天然黒鉛)		
試料 No.	熱プラズマ 処理	放電容量 (mAh/g)
31(本発明)	あり	387
32(比較例)	なし	345

【0095】上記結果より、熱プラズマ処理した天然黒鉛を用いることによって特性が向上することがわかる。

## 【0096】実施例4

実施例1と同様にして活性炭を熱プラズマ処理し、これに対し、 $10$ 重量%のポリテトラフルオロエチレンを添加して湿式混練してペースト化し、これを乾燥してシート化した。このシート状の電極材料を直径 $6\text{mm}$ 、厚さ $0.5\text{mm}$ のタブレット状に加工した後、プラズマ溶射法によりタブレットの片面に厚さ $100\mu\text{m}$ のアルミニウム層からなる集電体を形成し、分極性電極を得、これを用いてコイン型電気二重層キャパシタを作製した。セパレータには直径 $10\text{mm}$ のポリプロピレン製多孔膜を用い、これを介して分極性電極を相対向させ、その後、テトラエチルアンモニウムのホウフッ化塩を電解質とした $1$ モル/リットルのプロピレンカーボネート溶液を電解質溶液として注入後、封口し、ケーシングを行った。このようにして作製したキャパシタを、サンプルAとする。また、サンプルAにおいて、熱プラズマ処理した活性炭のかわりに熱プラズマ処理を行わない活性炭を用いて同様にしてキャパシタを作製した。これをサンプルBとする。

【0097】これらのサンプルA、Bについて $2.4\text{V}$ で充電後、 $1\text{mA}$ で定電流放電して静電容量を調べたところ、サンプルAの静電容量はサンプルBに比べて $20\%$ 上昇していることがわかった。

## 【0098】実施例5

炭素原料として、流動性のよい球状フェノール樹脂 (ユニチカ製ユニベックスC、平均粒径 $50\mu\text{m}$ ) を用いた。これに、実施例1と同様にして熱プラズマ処理を施し、平均粒径 $30\mu\text{m}$ の改質炭素材料を得た。ただし、処理時の圧力および使用ガスは、表4に示すものとした。なお、表4における (アルゴン+窒素) 雰囲気は、アルゴン $93\%$ +窒素 $7\%$ である。これらの改質炭素材料を用い、実施例1と同様にして測定試料を作製し、放電容量を測定した。結果を表4に示す。

## 【0099】

【表4】

(フェノール樹脂)

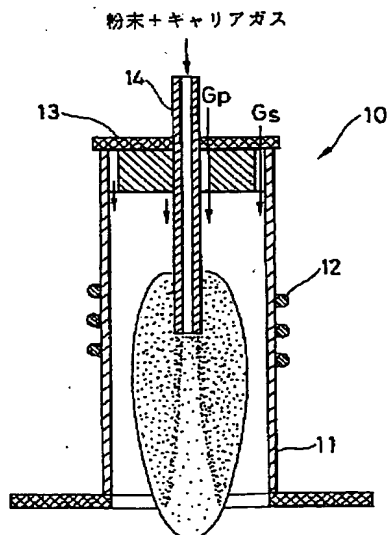
試料 No.	雰囲気	圧力 (Torr)	放電容量 (mAh/g)
41 (本発明)	アルゴン+窒素	400	358
42 (本発明)	アルゴン+窒素	300	368
43 (本発明)	アルゴン+窒素	200	385
44 (本発明)	アルゴン	400	348

【0100】表4から、樹脂に熱プラズマ処理を施した場合でも、黒鉛系炭素材料に熱プラズマ処理を施した場合と同等の放電容量が得られることがわかる。また、熱プラズマ処理の際の圧力および使用ガスによって特性を制御できることがわかる。

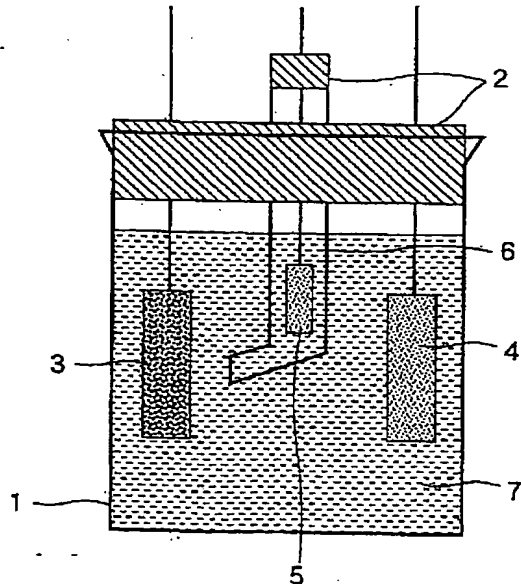
【0101】表4に示す試料に用いた改質炭素材料について、X線(Cu-K $\alpha$ )回折を行った。また、比較のために、上記球状フェノール樹脂に、窒素雰囲気中において1100℃で3時間加熱する通常の炭化処理を施したものについても、X線回折を行った。この結果、通常の炭化処理を施したものでは、前記ピークIが認められ、一方、黒鉛に由来する前記ピークIIは認められなかつた。これに対し改質炭素材料では、上記ピークIが小さくなると共に、上記ピークIIが出現した。このときのピークIIは、黒鉛よりはブロードであったが、半値幅は2.35°以下であった。

【0102】また、改質炭素材料と通常の炭化処理を施したものとを走査型電子顕微鏡により観察した結果、両者の表面性状が異なることがわかった。図5に、通常の炭化処理を施したフェノール樹脂のSEM写真を、図6に、試料No. 44に用いた改質炭素材料のSEM写真

【図1】



【図2】



を、それぞれ示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明において熱プラズマ処理を行うために用いる高周波熱プラズマの発生装置（プラズマトーチ）の概略構成図である。

【図2】電気化学測定用セルの概略構成図である。

【図3】粒子構造を示す図面代用写真であり、熱プラズマ処理前の人造黒鉛のSEM写真である。

【図4】粒子構造を示す図面代用写真であり、熱プラズマ処理後の人造黒鉛のSEM写真である。

【図5】粒子構造を示す図面代用写真であり、通常の炭化処理を施したフェノール樹脂のSEM写真である。

【図6】粒子構造を示す図面代用写真であり、熱プラズマ処理を施したフェノール樹脂のSEM写真である。

【符号の説明】

- 1 ガラスビーカー
- 2 シリコン栓
- 3 作用極
- 4 対極
- 5 参照極
- 6 ルギン管
- 7 電解液
- 10 高周波熱プラズマの発生装置（プラズマトーチ）
- 11 水冷二重管
- 12 高周波コイル
- 13 蓋
- 14 粉末供給用水冷プローブ
- Gp プラズマガス
- Gs シースガス

【図3】

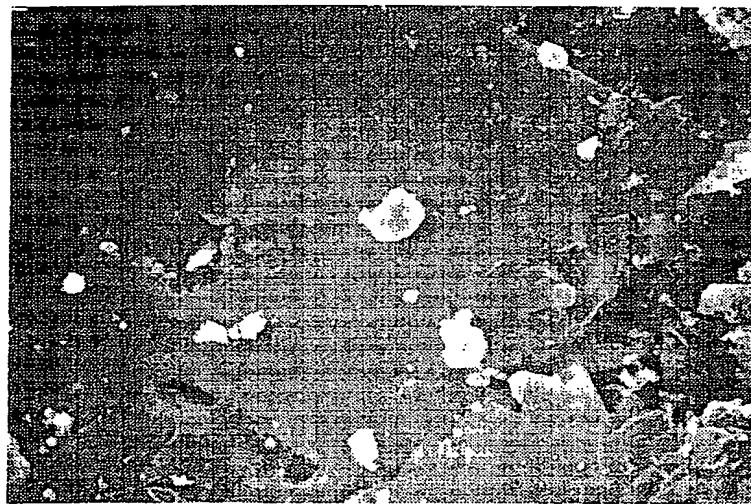
図面代用写真



( $\times 1,000$ )

【図4】

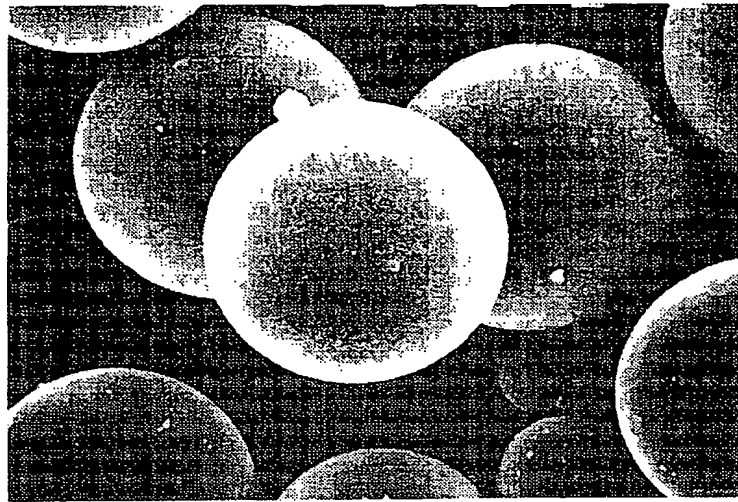
図面代用写真



( $\times 1,000$ )

【図5】

図面代用写真



10  $\mu$  m

【図6】

図面代用写真



10  $\mu$  m

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

H01M 4/62  
10/40

識別記号

F I

H01M 10/40

H01G 9/00

Z

301A